

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03074395 A**(43) Date of publication of application: **28.03.91**(51) Int. Cl. **C07F 9/54**(21) Application number: **01206882**(22) Date of filing: **11.08.89**(71) Applicant: **NIPPON CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **SUGIYA TADASHI  
TAKAHASHI KOICHI**(54) **PRODUCTION OF ORGANIC PHOSPHONIUM  
SALT**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject compound useful as a dyeing improver, antistatic agent, phase-transfer catalyst, etc., in a high yield and purity at a low cost by thermally reacting respective specific organic phosphine with organic sulfonic acid ester in nitrogen atmosphere.

**CONSTITUTION:** An organic phosphine (e.g. trimethylphosphine) expressed by formula I ( $R^1$  to  $R^3$  are 1-18C alkyl, phenyl or benzyl) is thermally reacted with an organic sulfonic acid ester (e.g. a benzenesulfonic acid ester) expressed by formula II [ $R^4$  is 1-36C alkyl, (substituted) phenyl or benzyl;  $R^5$  is 1-18C alkyl], as necessary, in a solvent, such as toluene, preferably at 60-150°C in nitrogen atmosphere to afford the objective compound expressed by formula III.

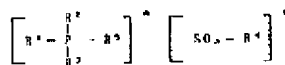
COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio



I



II



III

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-74395

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月28日

C 07 F 9/54

8619-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機ホスホニウム塩の製造方法

⑯ 特 願 平1-206882

⑰ 出 願 平1(1989)8月11日

⑱ 発 明 者 杉 矢 正 福島県田村郡三春町字天王前3番地 日本化学工業株式会社三春工場内

⑲ 発 明 者 高 橋 宏 一 福島県田村郡三春町字天王前3番地 日本化学工業株式会社三春工場内

⑳ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 徳廣

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機ホスホニウム塩の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

次の〔I〕式で示される有機ホスフィン：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同種又は異種の炭素原子数1～18のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす)

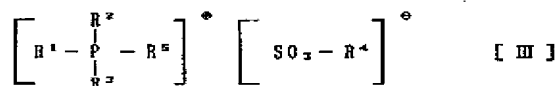
と、次の〔II〕式で示される有機スルホン酸エステル：



(式中、 $R^4$ は炭素原子数1～36のアルキル基、若しくは置換又は非置換のフェニル基又はベンジル基、 $R^5$ は炭素原子数1～18のアルキル基を表わす)

とを、窒素雰囲気下で加熱反応させることを特徴

とする次の〔III〕式で示される有機ホスホニウム塩の製造方法。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は前記と同じものを示す)

## 3. 発明の詳細な説明

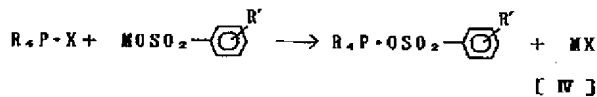
〔産業上の利用分野〕

本発明は、対イオンに有機スルホン酸イオンを有する有機ホスホニウム塩の新規な製造方法に関するものである。本発明の方法により製造される有機ホスホニウム塩は、染色改良剤、帯電防止剤、相間移動触媒等として有用である。

〔従来の技術〕

従来、対イオンに有機スルホン酸イオンを有する有機ホスホニウム塩は、一般に、下記の反応式〔IV〕で示される反応により、有機スルホン酸のアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩と、ハロゲンの如き別の対イオンを有する有機ホスホ

ニウム塩とから複分解により製造されている。  
(ドイツ特許出願公開第 2044931号公報、米国特許第 4006123号明細書)



(式中、Rはアルキル基又はフェニル基、R'はアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属、Xはハロゲン原子を表わす)

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の反応式〔IV〕で示される反応において、反応を水を主成分とする水系溶液中で行なうと、目的とする生成物は水層から遊離してくる。したがって、反応後、必要に応じて有機溶媒を加え、分液後、水洗することにより目的物の対イオンに有機スルホン酸イオンを有する有機ホスホニウム塩を単離することができる。

しかしながら、本発明者らが同様の目的物を得るべく上記の反応を検討したところ、有機溶媒に

よる分液後の水洗では、完全に未反応の有機ホスホニウム塩や、副生するハロゲン化アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を除くことができず、これ等の不純物が目的物に混入するのを防止することができないうえに、また目的物を損失することによる収率低下が著しいことが認められた。

さらに、原料であるハロゲンの如き対イオンを有する有機ホスホニウム塩は、下記の反応式〔V〕で示される反応により、有機ホスフィンとハロゲン化アルキルから製造されている。



(式中、R、Xは前記と同じものを示す)

したがって、原料の有機ホスフィンからは、上記の反応式〔IV〕、〔V〕の二段階の反応工程により目的物の対イオンに有機スルホン酸イオンを有する有機ホスホニウム塩を得ている。

本発明らは、上記の従来の製造方法における欠点は二段階の反応にあり、そのために不純物の混入による目的物の純度の低下が生ずることに着目して鋭意研究した結果、原料の有機ホスフィンか

3

ら直接的に、工業的に有利な方法で安価に収率良く、そして高品質の対イオンに有機スルホン酸イオンを有する有機ホスホニウム塩を製造する方法を見出し、本発明を完成した。

〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は、次の〔I〕式で示される有機ホスフィン：



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同種又は異種の炭素原子数1～18のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす)

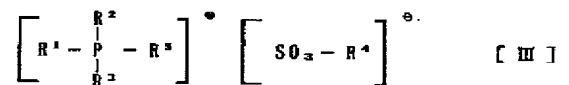
と、次の〔II〕式で示される有機スルホン酸エステル：



(式中、R<sup>4</sup>は炭素原子数1～36のアルキル基、若しくは置換又は非置換のフェニル基又はベンジル基、R<sup>5</sup>は炭素原子数1～18のアルキル基を表わす)

4

とを、窒素雰囲気下で加熱反応させることを特徴とする次の〔III〕式で示される有機ホスホニウム塩の製造方法である。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は前記と同じものを示す)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機ホスホニウム塩の製造方法は、原料の有機ホスフィンと有機スルホン酸エステルを直接反応させる、一段階の反応により目的物を得ることに特徴を有する。

本発明において、原料の有機ホスフィン は下記の式〔I〕で示されるものが用いられる。



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は炭素原子数1～18のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす。R<sup>4</sup>、

5

6

$R^2$ ,  $R^3$ は同じでも、又は異なってもよい。アルキル基は直鎖又は分岐状のものでよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基等が挙げられる。このような有機ホスフィンの具体例としては、例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリヘキサデシルホスフィン、トリオクタデシルホスフィン等の脂肪族ホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン等の芳香族ホスフィン等が挙げられるが、更にエーテル基、エステル基、アミド基、水酸基等を有する置換基を持つホスフィンでもよい。

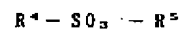
次に、本発明における他の原料のスルホン酸エステルは、下記の式〔II〕で示されるものが用いられる。

7

スルホン酸、プロパンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸が挙げられるが、更にエーテル基、エステル基、アミド基、水酸基等を有する置換基を持つスルホン酸でもよい。また、 $R^4$ を有するエステル部の具体例としては、メチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル等が挙げられる。以上例示したようなスルホン酸部とエステル部との広範な組み合わせからなるものを用いることができる。

本発明において、反応は溶媒は用いても、又は用いなくても良好に進行するが、溶媒を用いない場合には反応終了後に溶媒を留出する必要が無いように、製品中に溶媒が混入することがない等の利点がある。溶媒を用いる場合には、不活性な溶媒であればいずれでも良いが、経済的にはトルエン等が好ましい。

反応温度は通常 300℃以下であり、好ましくは 20～180℃、さらに好ましくは 60～150℃の範囲で反応を行なう。また、反応は発熱反応のために、有機ホスフィン〔I〕中へ有機スルホン酸エ



〔II〕

式中、 $R^4$ は炭素原子数 1～16のアルキル基、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のベンジル基を表わし、 $R^5$ は炭素原子数 1～18のアルキル基を表わす。 $R^4$ の炭素原子数 1～18のアルキル基には、上記の  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ と同じものが用いられる。 $R^5$ のアルキル基には炭素原子数 1～16のものが、又フェニル基およびベンジル基は置換又は非置換のものが用いられるが、置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、メチルカルボキシ基、エチルカルボキシ基、プロピルカルボキシ基、アミノ基、水酸基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲンなどが挙げられる。

本発明において、上記の式〔II〕で示されるスルホン酸エステルを具体的に示すと、 $R^4$ を有するスルホン酸部の具体例としては、ベンゼンスルホン酸、パラクロロフェニルスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、5-スルホイソフタル酸エステル等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタン

8

ステル〔II〕を添加して反応させ、その添加速度により温度制御する方法が最も望ましい。

有機ホスフィン〔I〕に対する有機スルホン酸エステル〔II〕の添加モル比は、どちらか一方が過剰でも反応は良好に進行するが、過剰原料の除去を考えると等モルが望ましい。

また、反応は、窒素雰囲気下で行なわれるが、窒素には酸素が混入しないものであれば特に制限はない。

〔実施例〕

以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明する。

## 実施例 1

テトラ-*n*-ブチルホスホニウムベンゼンスルホネートの合成

500mlの四ツロフラスコに101.2g(0.5モル)のトリ-*n*-ブチルホスフィンを窒素雰囲気下で仕込み、室温にて攪拌しながら、滴下ロータでベンゼンスルホン酸-*n*-ブチルエステル107.1g(0.5モル)を徐々に滴下した。発熱反応によ

9

10

り、60℃程度まで温度は上昇した。滴下終了後、徐々に昇温し、150℃にて1時間攪拌した。

反応終了後、二硫化炭素で定性確認したところ、未反応のトリ-*n*-ブチルホスフィンは検出されなかった。生成物は微黄色針状結晶で、融点は26~28℃であった。質量分析計でテトラ-*n*-ブチルホスホニウムベンゼンスルホネートであることが同定された。収率は99%であった。

#### 実施例 2

テトラ-*n*-ブチルホスホニウム *p*-トルエンスルホネートの合成

500mlの四ツロフラスコに101.2g(0.5 モル)のトリ-*n*-ブチルホスフィンを窒素雰囲気下で仕込み、150℃に加熱した。攪拌しながら、滴下ロートで *p*-トルエンスルホン酸-*n*-ブチルエステル114.2g(0.5 モル)を徐々に滴下した。滴下終了後、同温度にて1時間攪拌した。

反応終了後、二硫化炭素で定性確認したところ、未反応のトリ-*n*-ブチルホスフィンは検出されなかった。生成物は微黄色の粘ちょうな液体

であった。質量分析計でテトラ-*n*-ブチルホスホニウム *p*-トルエンスルホネートであることが同定された。収率は99%であった。

#### 実施例 3

トリ-*n*-ブチルエチルホスホニウムメタンスルホネートの合成

500mlの四ツロフラスコに101.2g(0.5 モル)のトリ-*n*-ブチルホスフィンを窒素雰囲気下で仕込み、60℃に加熱した。攪拌しながら、滴下ロートでメタンスルホン酸エチルエステル 62.8g(0.5 モル)を徐々に滴下した。反応熱により、80℃程度まで温度は上昇した。滴下終了後、140℃で2時間攪拌した。

反応終了後、二硫化炭素で定性確認したところ、未反応のトリ-*n*-ブチルホスフィン検出されなかった。生成物は白色の針状結晶であった。質量分析計でトリ-*n*-ブチルエチルホスホニウムメタンスルホネートであることが同定された。収率は99%であった。

#### 実施例 4

1 1

トリ-*n*-プロピルブチルホスホニウムベンゼンスルホネートの合成

500mlの四ツロフラスコに80.12g(0.5 モル)のトリ-*n*-プロピルホスフィンを窒素雰囲気下で仕込み、80℃に加熱した。攪拌しながら、滴下ロートでベンゼンスルホン酸ブチルエステル147.16g(0.5 モル)を徐々に滴下した。反応熱により、92℃まで温度は上昇した。滴下終了後、

130℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、二硫化炭素で定性確認したところ、未反応のトリ-*n*-プロピルホスフィン検出されなかった。生成物は黄色の粘ちょうな液体で、質量分析計でトリ-*n*-プロピルブチルホスホニウムベンゼンスルホネートであることが同定された。収率は99%であった。

#### 【発明の効果】

以上説明した様に、本発明の製造方法によれば、有機ホスフィンと有機スルホン酸エステルをステルを直接反応させることにより、一段階の反応のために目的物への不純物の混入を避けること

1 2

ができ、安価に高収率、高純度で、対イオンに有機スルホン酸イオンを有する有機ホスホニウム塩を製造することができる。

また、本発明の方法により製造された有機ホスホニウム塩は、高純度のために、特に染色改良剤、帯電防止剤、相間移動触媒等として極めて有用である。

出願人 日本化学工業株式会社

代理人 渡 辺 徳 廣

1 3

1 4